

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/08, 18/42, A61K 7/06 A61K 9/20, 9/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03510 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01888 (22) Internationales Anmelddatum: 17. Juli 1993 (17.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 25 045.5 29. Juli 1992 (29.07.92) DE		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, D-6944 Hemsbach (DE). SAN-NER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE). SPERLING-VIETMEIER, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-6730 Neustadt (DE).		
(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANES AS AUXILIARY AGENTS IN COSMETIC AND PHARMACEUTICAL PREPARATIONS AND POLYURETHANES CONTAINING POLYLACTIC ACID POLYOLS INCORPORATED BY POLYMERIZATION (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN ODER IN WASSER DISPERGIERBAREN POLYURETHANEN ALS HILFSMITTEL IN KOSMETISCHEN UND PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN UND POLYURETHANE, DIE POLYMILCHSÄUREPOLYOLE EINPOLYMERISIERT ENTHALTEN		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Y}-\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{O}\right]_n-\text{H}\right]_m \end{array} \quad (\text{IV})$		
(57) Abstract <p>The use of water-soluble or water-dispersible polyurethanes of a) at least one compound containing two or more active hydrogen atoms per molecule, b) at least one diol containing acid or salt groups, and c) at least one diisocyanate, with a glass transition temperature of at least 15 °C and acid numbers from 12 to 150, or the salts of these polyurethanes as auxiliary agents in cosmetic and pharmaceutical preparations and water-soluble or water-dispersible polyurethanes which (a) contain at least 5 mol% of a polycondensate of lactic acid and a polyol of general formula (IV) in which Y is a radical of a di to quadrivalent alcohol, n is 1-50 and m is 1-4.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält, b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und c) mindestens einem Diisocyanat mit einer Glassürtstemperatur von mindestens 15 °C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sowie wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane, die (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel (IV) in der Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols, n 1-50 und m 1-4 bedeutet, einpolymerisiert enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und Polyurethane, die Polymilchsäurepolyole einpolymerisiert enthalten

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen
10 oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden
15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als
20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane.

Polyurethane, die zumindest teilweise biologisch abbaubar
25 sind und Hydroxycarbonsäureeinheiten einpolymerisiert enthalten, sind bereits bekannt. Sie sind entweder wasserunlöslich, wie das Polyurethan aus Polymilchsäurediol und Diisocyanat, das aus der SU-A-1 016 314 bekannt ist, oder sie bilden zu weiche Filme, wie die aus der US-A-4 098 743 und
30 der US-A-4 147 679 bekannten Polyurethane aus Poly(ϵ -caprolacton-diol)dimethylolpropionsäure und Diisocyanaten.

Wasserlösliche Polyurethane, die Carboxylgruppen aufweisende Diole einpolymerisiert enthalten, sind aus der
35 US-A-3 412 054 und der US-A-3 658 939 bekannt. Sie werden als Klebstoff, Beschichtungsmittel und in Drucktinten verwendet. Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethane, die in Wasser dispergierbar sind, sind aus der DE-A-15 70 615 bekannt. Sie werden beispielsweise zur Be-
40 schichtung und zum Imprägnieren von Textilien, Leder, Papier, Holz und Metallen verwendet.

In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer

5 Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylether/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren

10 Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylestern.

Die Haarbehandlungsmittel werden in Form von Lösungen, vorzugsweise als ethanolische Lösungen, durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösemittels werden

15 die Haare an den gegenseitigen Berührungs punkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymeren sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare

20 auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben.

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner, wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteil eine zu hohe

25 Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt u.a. zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Haarfrisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z.B. bei

30 Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Elastizität des Films und die Sprödigkeit dieser Filme kann nach der Haarbehandlung sogar zu einem unangenehmen Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit bei der Reinigung der Haare sehr erschwert. Die obengenannten synthetischen Haarbehandlungsmittel sind aufgrund ihrer hydrolysebeständigen C-C-Kette biologisch nicht abbaubar. Schellack ist dagegen biologisch abbaubar, hat aber viele Nachteile. So sind seine Eigenschaften als Haarbehandlungsmittel im Vergleich zu den Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons schlechter, insbesondere bezüglich der Klebrigkei t, Wasserlöslichkeit und Steifigkeit. Da Schellack ein Natur-

produkt ist, sind seine Eigenschaften starken Schwankungen unterlegen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
 5 Hilfsmittel für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen sowie neue Stoffe zur Verfügung zu stellen.

Die erste Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren
 10 Polyurethanen aus

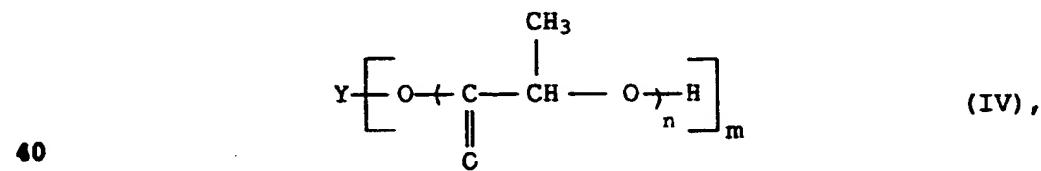
- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden
 15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als
 20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

Die andere Aufgabe wird gelöst mit wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- 25 a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- 30 c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, wenn sie als Verbindungen der Gruppe a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol
 35 der allgemeinen Formel



in der

Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,
n 1 - 50 und
5 m 1 - 4 bedeutet,

einpolymerisiert enthalten.

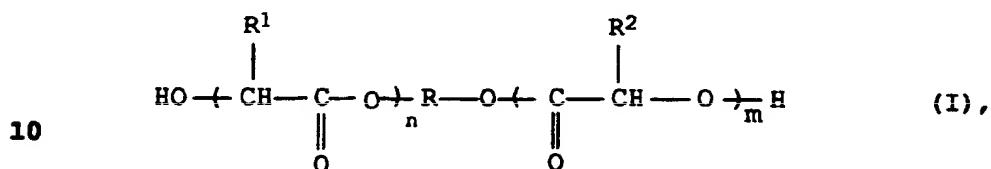
Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen alle wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane in Betracht, die die oben angegebenen Komponenten a) bis c) einpolymerisiert enthalten, eine Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 aufweisen sowie die Salze der Polyurethane. Als Verbindungen der Gruppe a) kommen alle die für die Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Verbindungen mit 2 oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül in Betracht. Als Verbindungen der Gruppe a) eignen sich beispielsweise Diole, Diamine, Polyesterole, Polyetherole oder Mischungen der genannten Verbindungen, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können. Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Polyetherole wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten bis zu 3000, Blockcopolymers aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten nach dem Zahlenmittel von bis zu 3000 oder Blockcopolymers aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise verwendet man aus der Gruppe der Diole und Polyetherole Ethylenglykol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol und Hexaethylenglykol.

Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylen diamin, 1,4-Diaminobutan und Hexamethylendiamin sowie α,ω-Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

40 Als Verbindungen der Gruppe a) kommen außerdem sämtliche Polyesterole in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und

Butandiol-(1,4), Isophthalsäure/Adipinsäure und Hexan-diol-(1,6) sowie aus Adipinsäure und Ethylenglykol.

Insbesondere eignen sich als Polyesterole Poly(α -Hydroxycarbonsäurediole) der Formel



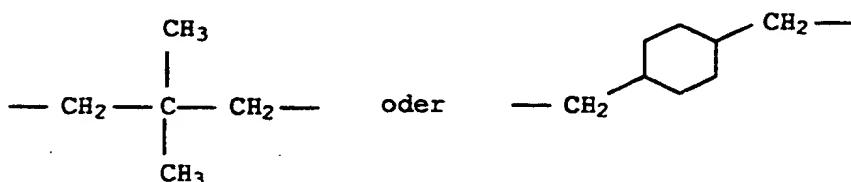
in der

R^1, R^2 H, C₁- bis C₅-Alkyl oder Aryl,

15 R Rest eines zweiwertigen Diols (Alkylenrest) mit 2
bis 8 C-Atomen
n, m 1 - 30 bedeuten.

Der Rest R in Formel I bedeutet vorzugsweise -CH₂-CH₂-,

20



die Reste R¹ und R² stehen vorzugsweise für CH₃.

30 Geeignete α -Hydroxycarbonsäuren für die Herstellung der Poly- α -Hydroxycarbonsäurediole sind beispielsweise Milchsäure, α -Hydroxybuttersäure, Lactid und Glyoxylsäure. Vorzugsweise setzt man Milchsäure ein, von der sämtliche Isomeren geeignet sind: L,D,DL-Milchsäure.

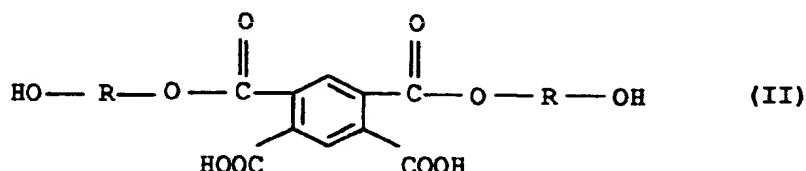
35

Zur Herstellung der Polyurethane kann man auch Mischungen von Verbindungen der Gruppe a) einsetzen, z.B. Mischungen aus einem Diol und einem Polyesterol, oder einem Diol und Polyetherolen. In den Mischungen können bis zu 3 mol-% der 40 genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin, Trime-

thylolethan oder Trimethylolpropan. Als Triamine eignen sich insbesondere Diethylentriamin oder Dipropylentriamin.

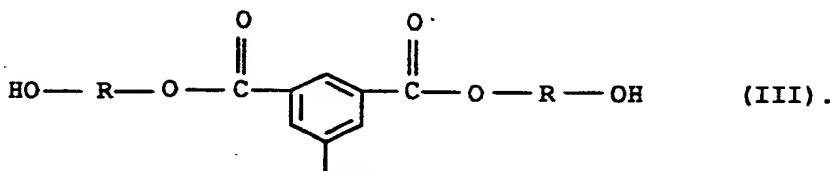
Als Verbindungen der Gruppe b) zur Herstellung der Polyurethane können alle hierfür üblichen Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diole eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich Dimethylolpropansäure, Verbindungen der Formel

10



und/oder

15

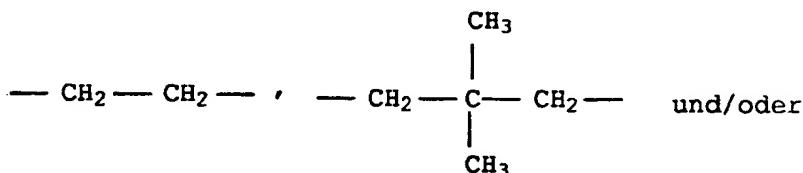


20

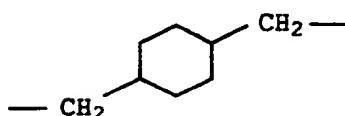


In den Formeln II und III steht R jeweils für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und bedeutet vorzugsweise

25



30



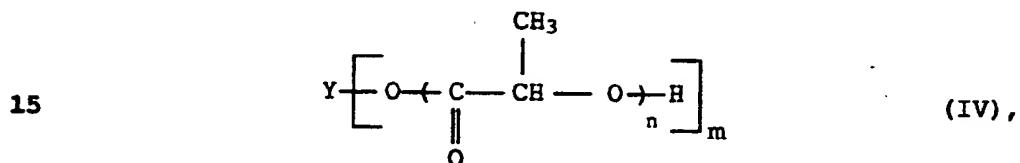
35

In Formel III steht Me für Na oder K.

Zur Herstellung der Polyurethane können die üblicherweise verwendeten Di- und Polyisocyanate verwendet werden. Besonders bevorzugt verwendet man als Verbindungen der Gruppe c) Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen

üblich, kann man Kettenverlängerer verwenden. Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise Hexamethylendiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als Komponente a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol
10 der allgemeinen Formel



in der
20

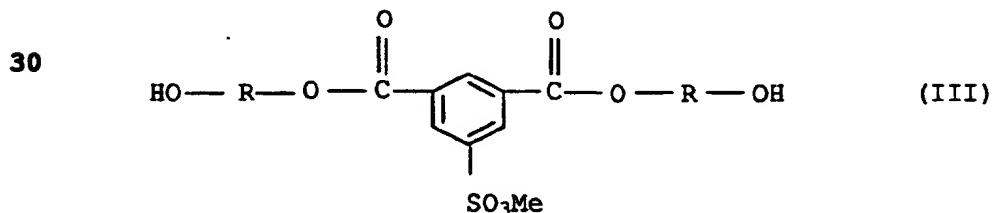
Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,
n 1 - 50 und
m 1 - 4 bedeutet,

25 einpolymerisiert enthalten, sind neue Stoffe. Die Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man einen 2- bis 4-wertigen Alkohol mit 1 bis 50 mol Milchsäure verestert. Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Gruppe a) Umsetzungsprodukte von Diolen mit
30 Milchsäure, wobei man pro Mol Diol bis zu 50 mol, insbesondere 5 bis 30 mol Milchsäure einsetzt. Als Diol eignet sich beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol sowie Polyetherole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pen-
35 taethylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung angeordnet enthalten können. Die Polyetherole haben Molekulargewichte bis zu
40 3000, vorzugsweise bis zu 1000. Als Komponente a) zur Herstellung der neuen Polyurethane können die Verbindungen der Formel IV entweder allein verwendet werden oder in Mischung mit anderen, für die Herstellung von Polyurethanen üblicher-

weise eingesetzten Verbindungen der Komponente a), die oben genannt sind. Sofern Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Gruppe a) in Betracht kommen, setzt man von den Verbindungen der Formel IV mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20 mol-% in der Mischung ein.

Die oben bezeichneten neuen Polyurethane sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppen a) und b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inertem Lösemittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe c) umsetzt. Diese Umsetzung kann ggf. in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt werden, um Polyurethane mit höheren Molekulargewichten herzustellen. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, werden die Komponenten [(a)+(b)]:c im molaren Verhältnis von 0,8 bis 1;1:1 eingesetzt. Die Säurezahl der Polyurethane wird von der Zusammensetzung und der Konzentration der Verbindungen der Komponente (b) in der Mischung aus den Komponenten (a)+(b) bestimmt. Die Polyurethane haben K-Werte nach H. Fikentscher (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50.

Ebenfalls neue Stoffe sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als Komponente b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III



35 in der R für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht, einpolymerisiert enthalten.

Sämtliche oben beschriebenen Polyurethane werden erfindungsgemäß als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen verwendet. Für die Anwendung im kosmetischen und pharmazeutischen Bereich werden diejenigen Polyurethane eingesetzt, die Säurezahlen von 12 bis 150, vorzugsweise 30

bis 90 sowie eine Glastemperatur von mindestens 15°C haben. Die Glastemperatur T_g kann bis zu 120°C betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 100°C. Die Glastemperatur T_g wird nach ASTM D 3418 bestimmt.

5

- Die Polyurethane sind nach Neutralisation (teilweise oder vollständig) wasserlöslich bzw. ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Wasser dispergierbar. In aller Regel weisen die Salze der Polyurethane, die durch Neutralisation mit Basen daraus erhältlich sind, eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

- Die von Milchsäurepolyolen abgeleiteten Polyurethane sind zumindest teilweise biologisch abbaubar. Sämtliche Säuregruppen enthaltenden Polyurethane sind am Klärschlamm zu mehr als 90 % eliminierbar (bestimmt nach Zahn-Wellens gemäß DIN 38 412, Teil 25).

Die oben beschriebenen Polyurethane werden außer in der Haarkosmetik auch für Cremes und im Pharmabereich als Tablettüberzugsmittel und Tablettenbinder verwendet. Die oben beschriebenen neuen Stoffe, die als charakteristische

5 Bestandteile mindestens eine Verbindung der Formel IV einpolymerisiert enthalten, können darüber hinaus noch als Schlichtemittel und als in Wasser löslicher Klebstoff verwendet werden. Für die Verwendung als Klebstoff eignen sich insbesondere solche Polyurethane, die Einheiten der Formel IV einpolymerisiert enthalten und Glastemperaturen unterhalb von 15°C aufweisen. Sofern die oben beschriebenen Polyurethane als Haarbehandlungsmittel verwendet werden, gelangen sie meistens in Form von wässrigen oder ethanolischen Lösungen zur Anwendung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen

10 beträgt 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Polyurethan oder Salz eines Polyurethans.

15

Beispiele

20 Allgemeine Herstellungsvorschrift

In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen a) und b) im Methylethylketon gelöst. Dazu wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 80°C unter Rühren erhitzt. Sobald sich alles gelöst hat, kühlt man das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C ab und tropft unter Rühren das in der Tabelle unter c) jeweils angegebene Diisocyanat zu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei an. Bei einer Innentemperatur von 90°C wird das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant bleibt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 10°C bis 30°C ab und tropft bei dieser Temperatur das in der Tabelle angegebene Diamin langsam zu. Man röhrt das Reaktionsgemisch dann noch solange in diesem Temperaturbereich, bis der Isocyanatgruppengehalt auf 0 abgefallen ist. Sofern man keinen Kettenverlängerer zusetzt, werden die restlichen Isocyanatgruppen durch Zusatz von Aminen, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol inaktiviert. Man fügt dann Ethanol zu und entfernt den größten Teil des Methylethylketons und des Ethanols unter verminderterem Druck bei ca. 40°C. Das rest-

25

30

35

40

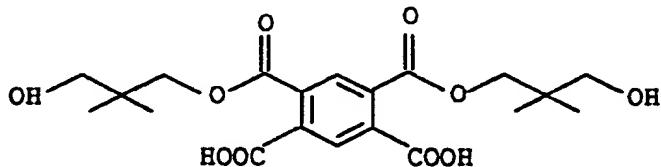
liche Ethanol wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C entfernt. Man erhält nach dem Trocknen ein elastisches bis sehr hartes Produkt, das in Ethanol sowie in Wasser - vorzugsweise nach der Neutralisation mit einem Amin - löslich bzw. 5 dispergierbar ist.

Anstelle der Zugabe von Ethanol zum Reaktionsgemisch kann man auch Wasser zusetzen und das Reaktionsprodukt neutralisieren, z.B. mit einem Amin. Das als Lösemittel verwendete 10 Methylethylketon kann dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert werden, so daß man direkt eine wäbrige Lösung bzw. Dispersion eines säuregruppenenthaltenden Polyurethans mit den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften erhält. Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

15

PEG300:	Polyethylenglykol $M_w = 300$ g/mol
NPG:	Neopentylglykol
20 DMPA:	Dimethylolpropansäure
IPDI:	Isophorondiisocyanat
P(IPS/ADS-VI):	Polyesterol mit $M_w = 1000$ g/mol aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol.
P(ADS-DEG):	Polyesterol mit $M_w = 500$ g/mol aus Adipinsäure und Diethylenglykol
25 P(PS-DEG):	Polyesterol mit $M_w = 450$ g/mol aus Phthal-säure und Diethylenglykol
P(MIS-EG):	Polymilchsäure-ethylenglykol $M_w = 500$ g/mol.
P(PMDA-NPG):	Kondensat aus Pyromellitsäuredianhydrid und Neopentylglykol vom Molekulargewicht M_w von ca. 430 mit der Struktur
30	

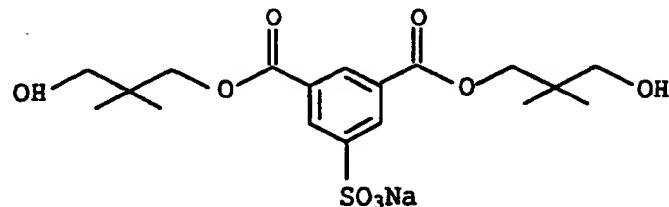
35



40

P(SIPS-NPG): Kondensat aus 5-Natriumsulfonato-isophthalsäure mit Neopentylglykol vom Molekulargewicht M_w ca. 440 und der Struktur

12



NMP: N-Methylpyrrolidon
 EtOH: Ethanol
10 l: leicht löslich
 disp: dispergierbar

Die biologische Abbaubarkeit der Polyurethane wurde nach Zahn-Wellens, DIN 38 412, Teil 25 bestimmt.

15 Die Polyurethane 1 bis 5 gehören zum Stand der Technik, während die Polyurethane 6 und 7 neue Stoffe gemäß Erfindung sind.

20 Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Haarbehandlungsmittel hergestellt:

(a) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)

25	Polyurethan gemäß Beispiel 3	3%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,26%
	Ethanol abs.	61,74%
	Dimethylether	35 %

30 (b) Aerosol-Haarspray (wässrig-alkoholisch)

	Polyurethan gemäß Beispiel 3	3,00%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,26%
	Wasser dest.	10,00%
35	Ethanol abs.	51,74%
	Dimethylether	35,00%

(c) Handpumpenspray

40	Polyurethan gemäß Beispiel 3	6,00%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,52%
	Wasser dest.	93,48%

13(d) Haarfestiger (rein wä^ßrig)

	Polyurethan gemäß Beispiel 5	4,00%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37%
5	Wasser dest.	95,63%

(e) Haarfestiger (wä^ßrig-alkoholisch)

	Polyurethan gemäß Beispiel 5	4,00%
10	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37%
	Wasser dest.	63,75%
	Ethanol abs.	31,88%

15**20****25****30****35****40**

Tabelle

Poly- ure- than Nr.	Zusammensetzung [Mol.-Anteil]			
	Komponente (a) Diol	Komponente (b) säurehaltiges Diol	Komponente (c) Dilsoxyanat	Diamin
1 PEG300 [1]; NPG [0, 5]	DMPA [1, 5]	IPDI [3, 2]	Piperazin [0, 2]	
2 P(ADS-DEG) [1]	DMPA [1, 3]	IPDI [2, 1]	-	
3 P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2]	DMPA [3]	IPDI [6]	-	
4 P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2]	DMPA [2, 5] P(SIPS-NPG) [1]	IPDI [6, 5]	Piperazin [0, 003]	
5 P(PS-DEG) [1]	DMPA [1, 5]	IPDI [2, 7]	Piperazin [0, 03]	
6 P(MIS-EG) [1]	DMPA [2]	IPDI [2, 7]	-	
7 P(MIS-EG) [1]; NPG [2]	P(PMDA-NPG) [1] P(SIPS-NPG) [1]	IPDI [4, 5]	-	

Tabelle - Forts. -

Poly-ure-than-Nr.	Säurezahl	T _G ¹⁾ [°C]	K-Wert 0,1%ig in NMP	Löslichkeit 2) EtOH H ₂ O	Curl Retention (25°C, 90% rel. Feuchte, 5h)	biolog. Abbaubarkeit Zahn-Wellens
1	62	68	37,4	1 disp.	54	-
2	68	62	26	1 disp.	35	-
3	54	71	32	1 disp.	86	94
4	50	88	34,4	disp. disp.	88 ³⁾	-
5	58	70	32,7	disp. 1	75	-
6	84	86	28	1 1	32	91
7	45	71	26,5	1 1	39	97

1) Glastemperatur Tg: wurde durch Differential Thermo Analyse nach ASTM D3418 ermittelt.

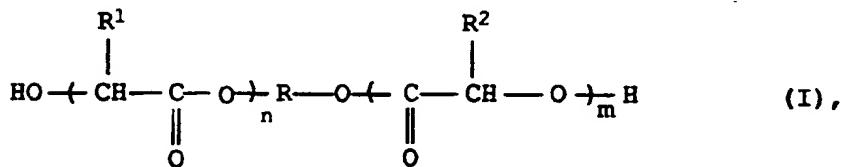
2) Die Löslichkeit wurde nach der Neutralisation mit 2-Amino-2-methylpropanol auf pH 7 ermittelt (5%ige Lösung, RT)

3) Die Curl-Retention von Polyurethan 4 wurde in Ethanol:H₂O (50:45) gemessen.

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus
 - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
 - c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (a) Diole, Diamine, Polyesterole, Polyetherole oder deren Mischungen mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von jeweils bis zu 3000 verwendet, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 20 mol-% Poly(α -hydroxycarbonsäurediole) der Formel

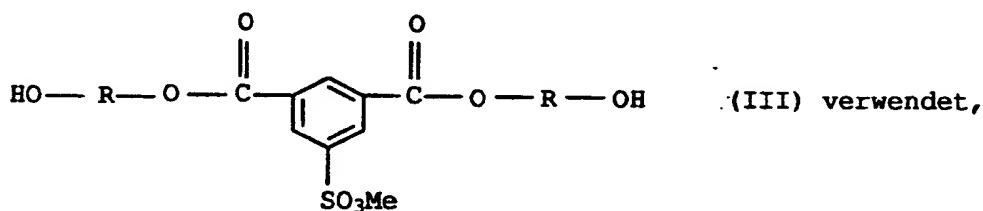
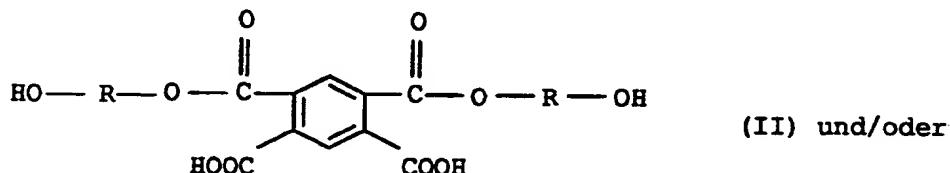


in der

R^1, R^2 H, C₁- bis C₅-Alkyl oder Aryl,
 R Rest eines zweiseitigen Diols (Alkylenrest)
 mit 2 - 8 C-Atomen
 n, m 1 - 30 bedeuten,

verwendet werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (b) Dimethylolpropan-säure, Verbindungen der Formeln

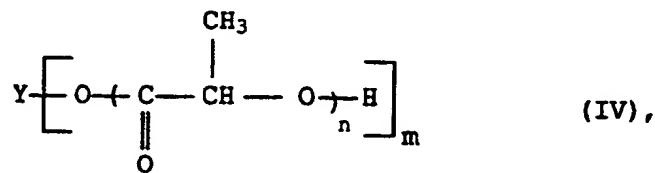


in denen R jeweils für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (c) Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat verwendet.
6. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel



in der

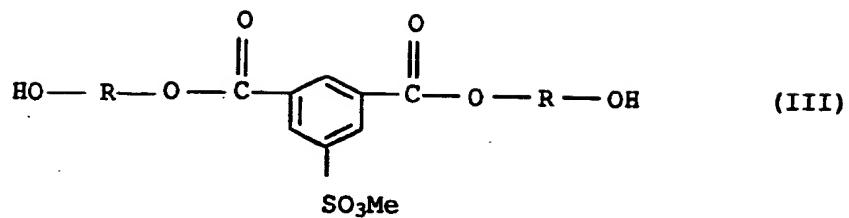
Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,
 n 1 - 50 und
 m 1 - 4 bedeutet,

einpolymerisiert enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Gruppen (a) und (b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inertem Lösemittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe (c) umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Kettenverlängerer mitverwendet werden.
8. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus
 - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
 - c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III

19



in der R für eine C_2 - bis C_{18} -Alkylengruppe und Me für Na oder K steht, einpolymerisiert enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ : C08G 18/08; C08G 18/42; A61K 7/06; A61K 9/20 A61K 9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ : C08G; A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 043 974 (BAYER) 20 January 1982, see claims 1,5,6,8 see page 6, lines 7-18 see page 9, lines 2-9 ---	1,2
Y	US, A, 4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10 May 1988, see claims 1,2,11,12,33 see column 2, lines 25-58 see column 7, lines 3-16 ---	1,2
Y	US, A, 3 835 081 (K.H. REMLEY) 10 september 1974, see claim 1 see column 3, lines 23-56 ---	1,2
X	EP, A, 0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4 November 1981, see claims 1-4 see page 3, line 24 - page 4, line 32 see page 7, line 23 - page 8, line 22 ---	8

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 October 1993 (21.10.93)	Date of mailing of the international search report 2 November 1993 (02.11.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DE, A, 3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 11 November 10 November 1988, see claim 1 see page 4, lines 1-43 see example 1</p> <p>---</p>	8
A	<p>US, A, 3 975 350 (D.E. HUGGIN ET AL.) 17 August 1976, see claims 1,21,22 see column 4, lines 40-65 see example 8</p> <p>-----</p>	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301888
SA 77069

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 21/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0043974	20-01-82	DE-A-	3026575	04-02-82
		AT-T-	8014	15-07-84
		AU-B-	543561	26-04-85
		AU-A-	7245381	21-01-82
		CA-A-	1177402	06-11-84
		JP-A-	57048916	20-03-82
US-A-4743673	10-05-88	EP-A-	0401215	12-12-90
		WO-A-	8907619	24-08-89
US-A-3835081	10-09-74	CA-A-	1000431	23-11-76
		NL-A-	7302704	29-01-74
EP-A-0039162	04-11-81	US-A-	4307219	22-12-81
		JP-C-	1624374	18-11-91
		JP-B-	2050932	05-11-90
		JP-A-	57000119	05-01-82
DE-A-3814536	10-11-88	JP-A-	63275024	11-11-88
US-A-3975350	17-08-76	US-A-	3822238	02-07-74
		CA-A-	1061931	04-09-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01888

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08G18/08; C08G18/42; A61K7/06; A61K9/20
A61K9/32

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08G ; A61K

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 043 974 (BAYER) 20. Januar 1982 siehe Ansprüche 1,5,6,8 siehe Seite 6, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Seite 9, Zeile 2 - Zeile 9 —	1,2
Y	US,A,4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10. Mai 1988 siehe Ansprüche 1,2,11,12,33 siehe Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 58 siehe Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 16 —	1,2
Y	US,A,3 835 081 (K.H. REMLEY) 10. September 1974 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 56 —	1,2 —/—

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die gesagt ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum eines anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen bedeutsamen Grund angegeben ist (wie angeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ansstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. OKTOBER 1993	Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts 2.11.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten VAN PUYMBROECK M. A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Ber. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4. November 1981 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 32 siehe Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 22 ----	8
X	DE,A,3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 10. November 1988 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 43 siehe Beispiel 1 ----	8
A	US,A,3 975 350 (D.E. HUDGIN ET AL.) 17. August 1976 siehe Ansprüche 1,21,22 siehe Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 65 siehe Beispiel 8 -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301888
SA 77069

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

21/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0043974	20-01-82	DE-A- 3026575 AT-T- 8014 AU-B- 543561 AU-A- 7245381 CA-A- 1177402 JP-A- 57048916	04-02-82 15-07-84 26-04-85 21-01-82 06-11-84 20-03-82
US-A-4743673	10-05-88	EP-A- 0401215 WO-A- 8907619	12-12-90 24-08-89
US-A-3835081	10-09-74	CA-A- 1000431 NL-A- 7302704	23-11-76 29-01-74
EP-A-0039162	04-11-81	US-A- 4307219 JP-C- 1624374 JP-B- 2050932 JP-A- 57000119	22-12-81 18-11-91 05-11-90 05-01-82
DE-A-3814536	10-11-88	JP-A- 63275024	11-11-88
US-A-3975350	17-08-76	US-A- 3822238 CA-A- 1061931	02-07-74 04-09-79